

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-167207

(43)公開日 平成11年(1999)6月22日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 F 7/09	5 0 1	G 0 3 F 7/09 5 0 1
B 4 1 N 1/08		B 4 1 N 1/08
G 0 3 F 7/32		G 0 3 F 7/32
7/40	5 1 1	7/40 5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 18 頁)

(21)出願番号	特願平9-332969	(71)出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号
(22)出願日	平成 9 年(1997)12月 3 日	(72)発明者	平井 葉子 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内
		(72)発明者	森 孝博 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内

(54)【発明の名称】 感光性平版印刷版の処理方法

(57)【要約】

【課題】 現像性と耐刷性の両方がともに優れた平版印刷版の製造方法及び該製造方法で製造された平版印刷版に対する消去性に優れ、かつ環境性に問題がない消去液を提供する。

【解決手段】 ①粗さの平均波長が3～30 μmの起伏もしくは平均開口径が3～30 μmの大ピットに平均開口径が0.2～3.0 μmの小ピットを密集状に重畳し、さらに該小ピットの内部に0.01 μm以上で該小ピットの平均開口径の1/2以下の平均径を持つ概略球面状の突起を有する表面を有する支持体の該表面上に感光層を設けた感光性平版印刷版を、糖類、オキシム類、フェノール類及びフッ素化アルコール類から選ばれる少なくとも1種の化合物を0.1モル/l以上含有する現像液で処理する。②上記感光性平版印刷版を、画像露光した後、実質的にキシレンを含有しない消去液で消去する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗さの平均波長が $3 \sim 30 \mu\text{m}$ の起伏もしくは平均開口径が $3 \sim 30 \mu\text{m}$ の大ビットに平均開口径が $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の小ビットを密集状に重畳し、さらに該小ビットの内部に $0.01 \mu\text{m}$ 以上で該小ビットの平均開口径の $1/2$ 以下の平均径を持つ概略球面状の突起を有する表面を有する支持体の該表面上に感光層を設けた感光性平版印刷版を、糖類、オキシム類、フェノール類及びフッ素化アルコール類から選ばれる少なくとも1種の化合物を 0.1モル/l 以上含有する現像液で処理することを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。

【請求項2】 小ビットの平均開口径が $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、概略球面状の突起の平均径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上で該小ビットの平均開口径の $1/4$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の処理方法。

【請求項3】 小ビットの開口径に対するビット深さの比が 0.2 以下であることを特徴とする請求項1記載の処理方法。

【請求項4】 概略球面状突起の間の間が滑らかな面で形成されていることを特徴とする請求項1記載の処理方法。

【請求項5】 粗さの平均波長が $3 \sim 30 \mu\text{m}$ の起伏もしくは平均開口径が $3 \sim 30 \mu\text{m}$ の大ビットに平均開口径が $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の小ビットを密集状に重畳し、さらに該小ビットの内部に $0.01 \mu\text{m}$ 以上で小ビットの平均開口径の $1/2$ 以下の平均径を持つ概略球面状の突起を有する表面を有する支持体の該表面上に感光層を設けた感光性平版印刷版を、画像露光した後、実質的にキシレンを含有しない消去液で消去することを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。

【請求項6】 小ビットの平均開口径が $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、概略球面状の突起の平均径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上で小ビットの平均開口径の $1/4$ 以下であることを特徴とする請求項5記載の処理方法。

【請求項7】 小ビットの開口径に対するビット深さの比が 0.2 以下であることを特徴とする請求項5記載の処理方法。

【請求項8】 概略球面状の突起の間の間が滑らかな面で形成されていることを特徴とする請求項5記載の処理方法。

【請求項9】 全面に平均径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の概略球面状の突起を有する表面を有する支持体の該表面上に感光層を設けた感光性平版印刷版を、糖類、オキシム類、フェノール類及びフッ素化アルコール類から選ばれる少なくとも1種の化合物を 0.1モル/l 以上含有する現像液で処理することを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。

【請求項10】 概略球面状の突起の頂点を結んで形成される面の形状が該突起の平均径の $2 \sim 50$ 倍の波長の起伏を有することを特徴とする請求項9記載の処理方

法。

【請求項11】 概略球面状の突起の間の間が滑らかな面で形成されていることを特徴とする請求項9記載の処理方法。

【請求項12】 全面に平均径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の概略球面状の突起を有する表面を有する支持体の該表面上に感光層を設けた感光性平版印刷版を、画像露光し、現像した後、実質的にキシレンを含有しない消去液で消去することを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。

【請求項13】 概略球面状の突起の頂点を結んで形成される面の形状が該突起の平均径の $2 \sim 50$ 倍の波長の起伏を有することを特徴とする請求項12記載の処理方法。

【請求項14】 概略球面状の突起の間の間が滑らかな面で形成されていることを特徴とする請求項12記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性平版印刷版の処理方法に関し、さらに詳しくは、該感光性平版印刷版の支持体の粗面化（親水化）技術、該支持体を有する感光性平版印刷版の現像液、及び該支持体の粗面を版面とする平版印刷版の消去液に関する。

【0002】

【従来の技術】 感光性平版印刷版（PS版）としてアルミニウム支持体上に α -キノンジアジド化合物を感光性成分として含有する感光層を設けた感光性平版印刷版が用いられている。この種のポジ型PS版の場合、画像露光されたPS版の溶出現像液として高pHのケイ酸塩水溶液が用いられてきた。該ケイ酸塩水溶液は現像だけでなく、アルミニウム板を親水化する機能を有するので、予め支持体を親水化する工程を必要としない長所がある。しかし、該ケイ酸塩水溶液は強アルカリ（ $\text{pH}12$ 以上）であるため、現像液の廃液処理における環境面での問題や、現像処理時にアルミニウム支持体のアルミニウムが現像液に溶解し再析出してPS版に付着して画像の汚れとなったり、自動現像機のスプレーパイプを詰まらせる等の問題がある。この問題の改善のため、現像液としてケイ酸塩を含有せず、低pHの現像液を用い、そのためにPS版の支持体製造時に予め支持体表面を親水化しておく方法が提案されている（特開平7-314937号公報等）。

【0003】 ところで、感光性平版印刷版を用いて作成される平版印刷版の版面の保水性を良くするため、複雑な凹型砂目の陽極酸化上に、更に微細積球を埋め込んで保水性層の表面積を凹型の数倍増やし、その上に不感脂化処理をした「積球砂目」と称する表面を有するアルミニウム板の該表面上に感光層を設けたPS版が岡本化学から発表された。

【0004】この積球砂目を有するアルミニウム支持体は、現像性が良いことと、印刷での立ち上がりがいことが特徴である。しかし、感光層と砂目の界面の接着が弱いので、耐刷性に問題がある。

【0005】一方、感光性平版印刷版で作成された平版印刷版上の不要の画像を消去する消去液は公知であり、消去液としてキシレンを含有する消去液が知られている。しかし、キシレンは劇物であり人体に対して有害なので、環境対策としてキシレンを含有しない(キシレンフリー)消去液が知られている。即ち、しかし、公知のキシレンフリー消去液は、従来のもの(キシレンを含有する消去液)と比べて画像の消去性が悪いので、刷版作業の作業効率が低下する問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の技術の問題を解決することを目的とし、本発明の第1の目的は、現像性と耐刷性の両方がともに優れた平版印刷版の製造方法を提供することであり、第2の目的は、該製造方法で製造された平版印刷版に対する消去性に優れ、かつ環境性に問題がない消去液を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記本発明の第1及び第2の目的は下記(1)～(14)によって達成される。

【0008】(1)粗さの平均波長が $3 \sim 30 \mu\text{m}$ の起伏もしくは平均開口径が $3 \sim 30 \mu\text{m}$ の大ピットに平均開口径が $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の小ピットを密集状に重畳し、さらに該小ピットの内部に $0.01 \mu\text{m}$ 以上で該小ピットの平均開口径の $1/2$ 以下の平均径を持つ概略球面状の突起を有する表面を有する支持体の該表面上に感光層を設けた感光性平版印刷版を、糖類、オキシム類、フェノール類及びフッ素化アルコール類から選ばれる少なくとも1種の化合物を 0.1 mol/l 以上含有する現像液で処理することを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。

【0009】(2)小ピットの平均開口径が $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、概略球面状の突起の平均径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上で該小ピットの平均開口径の $1/4$ 以下であることを特徴とする上記(1)に記載の処理方法。

【0010】(3)小ピットの開口径に対するピット深さの比が 0.2 以下であることを特徴とする上記(1)に記載の処理方法。

【0011】(4)概略球面状突起の間が滑らかな面で形成されていることを特徴とする上記(1)に記載の処理方法。

【0012】(5)粗さの平均波長が $3 \sim 30 \mu\text{m}$ の起伏もしくは平均開口径が $3 \sim 30 \mu\text{m}$ の大ピットに平均開口径が $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の小ピットを密集状に重畳し、さらに該小ピットの内部に $0.01 \mu\text{m}$ 以上で小ピットの平均開口径の $1/2$ 以下の平均径を持つ概略球面

状の突起を有する表面を有する支持体の該表面上に感光層を設けた感光性平版印刷版を、画像露光した後、実質的にキシレンを含有しない消去液で消去することを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。

【0013】(6)小ピットの平均開口径が $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、概略球面状の突起の平均径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上で小ピットの平均開口径の $1/4$ 以下であることを特徴とする上記(5)に記載の処理方法。

【0014】(7)小ピットの開口径に対するピット深さの比が 0.2 以下であることを特徴とする上記(5)に記載の処理方法。

【0015】(8)概略球面状の突起の間が滑らかな面で形成されていることを特徴とする上記(5)に記載の処理方法。

【0016】(9)全面に平均径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の概略球面状の突起を有する表面を有する支持体の該表面上に感光層を設けた感光性平版印刷版を、糖類、オキシム類、フェノール類及びフッ素化アルコール類から選ばれる少なくとも1種の化合物を 0.1 mol/l 以上含有する現像液で処理することを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。

【0017】(10)概略球面状の突起の頂点を結んで形成される面の形状が該突起の平均径の $2 \sim 50$ 倍の波長の起伏を有することを特徴とする上記(9)に記載の処理方法。

【0018】(11)概略球面状の突起の間が滑らかな面で形成されていることを特徴とする上記(9)に記載の処理方法。

【0019】(12)全面に平均径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の概略球面状の突起を有する表面を有する支持体の該表面上に感光層を設けた感光性平版印刷版を、画像露光し、現像した後、実質的にキシレンを含有しない消去液で消去することを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。

【0020】(13)概略球面状の突起の頂点を結んで形成される面の形状が該突起の平均径の $2 \sim 50$ 倍の波長の起伏を有することを特徴とする上記(12)に記載の処理方法。

【0021】(14)概略球面状の突起の間が滑らかな面で形成されていることを特徴とする上記(12)に記載の処理方法。

【0022】以下、本発明について詳述する。

【0023】本発明の現像液は従来のケイ酸を使用した現像液よりも分子が大きいので、画像部の感光層の浸透が低減され、砂目と界面の接着が壊れることがない。一方、非画像部は積球砂目の長所を活かして速やかに現像除去されるため、液の溶解能力としてやや難のあるケイ酸塩を含有しない現像液(以下「非ケイ酸現像液」という)を用いても良好な現像性を得ることができる。

【0024】また、本発明の積球砂目は、従来の溶剤を

用いた消去液だと消去液と近接する画像部が侵されてしまう傾向があるが、むしろ、本発明のような安全性の高い消去液で良好に消去作業を行うことができる。

【0025】《請求項1～8の支持体》請求項1～8に係る発明における感光性平版印刷版の支持体は、粗さの平均波長が3～30 μm の起伏もしくは平均開口径が3～30 μm の大ビットに平均開口径が0.2～3.0 μm （好ましくは0.2～0.8 μm ）の小ビットを密集状に重畳し、さらに該小ビットの内部に0.01 μm 以上で該小ビットの平均開口径の1/2以下（好ましくは1/4以下）の平均径を持つ概略球面状の突起を有する表面を有する支持体であり、該表面上に感光層を設けるものであり、さらに、小ビットの開口径に対するビット深さの比が0.2以下であるかおよび/または概略球面状突起の間が滑らかな面で形成されている表面を有する支持体の該表面上に感光層を設けるものである。

【0026】次に、上記表面形状を有する支持体の製造について説明する。

【0027】支持体としてアルミニウム又はその合金板を好ましく用いることができ、アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面を化学的に溶解処理するか、もしくは機械的粗面化、電解粗面化又は化学的な表面溶解処理のうち2つ以上を組み合わせた処理の後、更に電解粗面化し、化学的に表面を溶解処理し、陽極酸化処理をして製造する。この支持体は更に親水化処理を施しもよい。

【0028】以下の説明において、機械的粗面化とは、物理的な力を加える支持体表面を削り取る粗面化方法である。これに対し、化学的な表面溶解処理とは、主に酸又はアルカリによる表面溶解処理で、化学的粗面化とも呼ばれる。脱脂とはこれに加え、溶剤による洗浄も含む。又、電界粗面化とは、酸性、電解液中で交流電流を印加し、支持体表面を電気化学的にビット状に溶解して粗面化する方法をいう。

【0029】まず、前記大ビットと小ビットとを有する表面を得る方法について説明する。ここで、大ビットの平均開口径は全ビット中、開口径が2 μm よりも大きく、かつ、その内部に更に2 μm 以下のビットが存在する二重構造のビットの開口径を平均したものである。また、小ビットの平均開口径は全ビット中、開口径が2 μm 以下で、かつ、その内部に更に小さなビットが存在しない構造のビットの開口径を平均したものである。

【0030】ブランケット汚れは、非面線部砂目の比較的鋭角な突起部分がインキローラーと接触した際に、インキ層中に侵入し、インキローラーから離れる際にその鋭角な突起先端にインキを付着させ、次いでブランケットと接触した際にそのインキがブランケット側に移動し、これを繰り返すことでブランケット上にインキが堆積していく現象であると考えられることができる。

【0031】この場合の突起の鋭さとは、数 μm オーダー

での凹凸に対してのみならず、サブ μm の凹凸に対しても関係していることが判明した。粗面化方法を特定するものではないが、形成された粗面化形状の小ビットが上記条件を満たした、浅い小ビット同士が密集状につき合わさって形成されていると、ビットエッジは鈍角であり、インキローラーと接触した際にインキ層中に侵入することがなく、ビットエッジ先端にインキが付着し難い。このことによりブランケット汚れは著しく改善される。小ビットの深さと開口径の比が0.2よりも大きい場合は、ビットエッジが鋭角になる方向であり、ブランケット汚れ改善の効果がなくなる。

【0032】また、小さく浅いビットの容積は小さく、少ない水量で表面全体を被覆することが可能となり、水を絞っていても汚れ難くなる。特に水インキバランスの調整が困難な吸水性の悪い用紙を使用した印刷においては、水を絞った状態で汚れない安定した印刷条件が容易に確保でき、印刷適性は著しく向上する。小ビットの平均開口径が0.8 μm よりも大きくなると、ビット容積は大きくなる方向であり、表面全体を被覆するのに必要な水量も多くなり、水を絞った際の汚れ難さの改善効果が小さくなる。また、0.2 μm よりも小さい場合はビット容積が小さくなりすぎて有効な水膜を保持することができず、汚れ易くなる。

【0033】小ビット形状に加えて、大ビットの形状を上記のように特定することで、特に高精細でのドットゲインが向上する。これは、粗面が適度に緻密で均一な構造となることで、微細なドットの形成が安定し、形状が揃うことに起因する。平均開口径が6 μm よりも大きくなると、微細なドットの形状がビット輪郭に沿って変形する等の現象が生じ、結果としてドットゲインが劣化することもある。また、平均開口径が3 μm よりも小さくなると、大ビットとしてのビット容積が小さくなり過ぎて、保水量の低下として現れ、やはり、ドットゲインが劣化することもある。

【0034】また、上記支持体は、アルミニウム又はその合金板ウェブを機械的粗面化或いは脱脂後電解粗面化し、アルカリで表面溶解処理（1）を施し、酸で中和し、酸性電解液中で電解粗面化し、更にアルカリで表面溶解処理（2）を施し、酸で中和する方法において、該酸性電解液が塩酸と酢酸を含み、アルカリ表面溶解処理（1）での表面溶解量を3.0～10.0 g/m^2 、アルカリ表面溶解処理（2）での表面溶解量を0.6～3.0 g/m^2 とする製造方法によっても製造することができる。

【0035】第一の粗面化として粗面化方法は特定しないが、起伏の周期が3～6 μm となるように粗面化を行うことが高精細でのドットゲインを良好とするために必要である。次いでアルカリ表面溶解処理（1）として表面を3.0～10.0 g/m^2 溶解することで、第一の粗面化で形成された鋭角な形状を溶解し、大ビットが密

集した構造とする。溶解量が 3.0 g/m^2 よりも少ないと鋭角な形状が残り、ブランケット汚れに悪影響を与える。 10.0 g/m^2 よりも多いと、形成した粗さを滑らかにし過ぎて耐刷力が低下するうえ、製造上非効率である。

【0036】次に塩酸と酢酸を含む電解液中で交流を用いて電解粗面化を行うことによって、大ピットに重畳して小ピットが密集状に形成される。次いで施されるアルカリ表面溶解処理(2)での表面溶解量は $0.6\sim 3.0\text{ g/m}^2$ である。

【0037】これにより、小ピット形状は平均開口径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ深さと開口径の比が 0.2 以下であるように制御される。 0.6 g/m^2 よりも少ない場合は開口径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さくなり、 3.0 g/m^2 よりも多いと $0.8\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きくなったり、或いは小ピットのピットエッジが不明瞭になるほど表面が滑らかになって水を保持できなくなって水を絞った際に汚れ易くなる。

【0038】また、電解液が塩酸のみで酢酸を含まない場合は、小ピットの開口径に対する深さの比が大きくなり、アルカリ溶解処理では平均開口径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ深さと開口径の比が 0.2 以下であるように制御できず、酢酸を含む場合よりもブランケット汚れ及び水を絞った際の汚れの改善効果は小さい。

【0039】更に、上記支持体は、アルミニウム又はその合金板ウェブをアルカリで表面を溶解処理し、酸で中和し、酸性電解液中で電気化学的に粗面化し、更にアルカリで表面を $0.6\sim 3.0\text{ g/m}^2$ 溶解処理し、酸で中和する方法において、該酸性電解液が塩酸と酢酸を含み、電気化学的粗面化の全工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するように電解処理し、かつ、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電気量が平均で 100 C/dm^2 以下である支持体の製造方法によっても製造することができる。

【0040】此の場合、電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分に要する時間が 0.6 秒以上、 5 秒以下であることが好ましい。

【0041】電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するようにするには、例えば、図1に示すような連続式の電解装置において、電極の配置をまばらに配置して図2のようにすることで行なうことができる。図1において、1が電解槽であり、これに電解液7が満たされている。この液中を支持ロール2, 3, 4, 5によって支持されたアルミ合金板ウェブ6が図の左側から右側に搬送される。その間に電極a～xとアルミ合金板ウェブとの間に交流電源からの電流が流れる。

【0042】ここで、電解処理の進行が速い部分とは電

極に正対しているウェブ部分を指し、電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とは、電極が存在していないウェブ部分を指す。電極が存在していないウェブ部分であっても近傍の電極からの漏れ電流が流れる箇所もあり、その部分全体で電解処理が停止するわけではないが、電解処理の進行が遅い部分一工程での電解処理の電気量が平均で 100 C/dm^2 以下とすることで、均一な砂目が得られる。

【0043】また、図3のように電極のない部分にロール8～13を接触させる等により、電流を実質的に遮断することもできる。その他の方法によって、例えば処理の回数分だけ電解槽を設けて、その電解槽間の渡り部分で電解処理を停止させるような方法をとっても、一工程での電解処理の電気量が平均で 100 C/dm^2 以下とすれば同様の効果が得られることは言うまでもない。この方法により、粗大ピットの生成が抑制され、大ピットの径がほぼ一定となり均一な粗面が得られる。本方法の効果は、特に塩酸を主に含む電解液を使用した際に著しい。電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分に要する時間が 0.5 秒以下では、粗大ピットの生成はやや抑制されるものの十分な分割処理効果が得られない。 0.6 秒以上とすることで、大ピットの平均開口径が $3\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ で均一にそろい、大ピットの偏在に起因する平坦部分のない、粗面を得ることができる。この時間を長くしても同様の効果を得ることができるが、 5 秒よりも長い停止時間では生産適性が著しく低下するので、 5 秒以下とするのが好ましい。

【0044】請求項1～8に係る発明では、塩酸と酢酸を含む電解液を用いることで、上記大ピットの形成と同時に大ピットに重畳して密集状の小ピットを形成することができる。小ピット形状の制御は上記で説明した内容と同様である。また、バッチ式の電解処理であれば、電解電源の電流密度を時間に対して変化させることで、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するようにしても、一工程での電解処理の電気量が平均で 100 C/dm^2 以下とすることで、粗大ピットの生成が抑制され、均一な粗面が得られる。電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分での電流密度は $0\sim 10\text{ A/dm}^2$ であり、好ましくは $0\sim 2\text{ A/dm}^2$ である。電解処理の進行が遅いかもしくは停止する時間については前述の通りで、 0.5 秒以下では、粗大ピットの生成はやや抑制されるものの十分な分割処理効果が得られないことがある。 0.6 秒以上とすることで、大ピットの平均開口径が $3\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ で均一にそろい、大ピットの偏在に起因する平坦部分のない、粗面を得ることができる。この時間を長くしても同様の効果を得ることができるが、 5 秒よりも長い停止時間では生産適性が著しく低下するので、 5 秒以下とするのが好ましい。

【0045】更に、請求項1～8に係る発明の支持体

は、酸性電解液の塩酸の含有量が7～15g/l、酢酸の含有量が10～40g/lであることがこのましい。塩酸を7～15g/l含むことで電解粗面化処理のみでも大ピットに小ピットが重畳された二重構造を形成することができ、更に酢酸を10～40g/l含むことで開口径に対して深さの浅いピットを形成することが可能となる。塩酸が7g/lよりも少ないと電解を分割して行っても大ピットが粗大化することがある。15g/lよりも多くなると電流密度や電解液温度によってはピットが生成しない場合が生じ、製造上の条件範囲が狭くなる。酢酸が10g/lよりも少ないと、浅いピットを形成する効果が低いことがあり、40g/lよりも多く添加しても実質的な効果の向上は見られず意味が少なくなる。更に、此の場合本発明は、電解前のアルカリでの溶解量が1.0～4.0g/m²であり、かつその中和に使用する酸が塩酸又は酢酸を含むことがこのましい。溶解量が1.0g/m²よりも少ないとAl原反表層の不均一な組織が残り、電解での均一なピット生成に悪影響を及ぼすこともある。4.0g/m²よりも多くしても電解を分割して行う場合の均一性向上には実質的な寄与は少なく非効率である。また、アルカリ溶解処理後の中和をその次の工程である電解処理の電解液と同様の組成で行うことにより、電解液組成が安定し、粗面形状も安定する。

【0046】請求項1～8に係る発明の支持体は、前記製造方法によって平均波長が3～30μmの起伏もしくは平均開口径が3～30μmの大ピットと平均開口径が0.2～1.0μmの密集状に重畳した小ピットを形成した後に、さらに概略球面状突起を形成する処理を行うことによって得ることができる。また、請求項9～14に係る発明の支持体は、概略球面状突起を形成する処理を行うことによって得ることができる。

【0047】概略球面状突起の形成方法は特に限定されるものではないが、金属酸化物粒子を含んだゾルゲル反応液をピット形成後の表面に塗布することで形成することができる。ゾルゲル反応液は有機金属化合物または無機金属化合物を水を含む有機溶媒中で触媒を用いて加水分解および重合することで金属酸化物の層を形成し、含有する金属酸化物粒子を基材表面に強固に接着させて球面状の突起を形成する。

【0048】酸化物粒子としては、アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、シリカ等を使用することができ、粒子径は平均で0.01～0.5μmであることが好ましい。

【0049】ゾルゲル反応液に用いる有機金属化合物、無機金属化合物としては特開平6-35174号に示された金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属酢酸塩、金属蔞酸塩、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属炭酸塩、金属オキシ塩化物、金属塩化物、およびこれらを部分加水分解してオリゴマー化した縮合物を

単独でもしくは2種以上混合して使用することができる。

【0050】これらの中では特に金属アルコキシドが好ましく、珪素のアルコキシ化合物が特に好ましい。また、特開平6-35174号に示されたようなシランカップリング剤を併用してもよい。触媒としては、特開平6-35174号に示された酸またはアルカリを用いることができる。触媒の添加量は有機金属化合物または無機金属化合物の合計量に対して0.05～5重量%が好ましい。水の添加量は有機金属化合物または無機金属化合物の合計量を完全に加水分解するのに必要なモル数に対して0.5～20倍量の範囲が好ましい。有機溶媒としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールといった低級アルコールまたはアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトンといったケトンを用いることが好ましい。有機溶媒はゾルゲル反応液の反応進行させるために適した量を添加し、反応を進行させた後、塗布に適した量を再度添加することが好ましい。ゾルゲル反応液には、特開平6-35174号に示されたその他の化合物を添加してもよい。

【0051】支持体に関する本発明に使用されるアルミニウム支持体には、純アルミニウム及びアルミニウム合金よりなる支持体が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えば珪素、銅、マンガ、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。アルミニウム支持体は、粗面化に先立ってアルミニウム表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレ、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。また、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合には、硝酸、硫酸、塩酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の次に電気化学的粗面化を行なう場合は、中和に使用する酸を電気化学的粗面化に使用する酸に合わせることに好ましい。

【0052】支持体の粗面化としては本発明の方法での電解粗面化を行なうが、その前処理として、適度な処理量の化学的粗面化や機械的粗面化を適宜くみあわせた粗面化を行なってもよい。化学的粗面化は脱脂処理と同様に苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いる。処理後には硝酸、硝酸、塩酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0053】中和処理の次に電気化学的粗面化を行なう場合は、中和に使用する酸を電気化学的粗面化に使用する

る酸に合わせることが特に好ましい。機械的粗面化法は特に限定されないがブラシ研磨、ホーニング研磨が好ましい。ブラシ研磨では、例えば毛径0.2～1mmのブラシ毛を植毛した円筒状ブラシを回転し、接触面に研磨材を水に分散させたスラリーを供給しながら、支持体表面に押しつけて粗面化を行う。ホーニング研磨では、研磨材を水に分散させたスラリーをノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行う。研磨材としては、火山灰、アルミナ、炭化珪素等の一般に研磨に使用されるものがあげられ、その粒度は#200～#2000、好ましくは#400～#800である。

【0054】機械的に粗面化された支持体は、支持体の表面に食い込んだ研磨剤、アルミニウム屑等を取り除いたり、ビット形状をコントロールする等のために、酸又はアルカリの水溶液に浸漬して表面をエッチングすることが好ましい。酸としては、例えば硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が含まれ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が含まれる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。上記をアルカリの水溶液で浸漬処理を行った場合には、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の次に電気化学的粗面化を行なう場合は、中和に使用する酸を電気化学的粗面化に使用する酸に合わせることが特に好ましく、また、中和処理の次に陽極酸化処理を行なう場合は、中和に使用する酸を陽極酸化処理に使用する酸に合わせることが特に好ましい。

【0055】電気化学的粗面化は一般に酸性電解液中で交流電流を用いて粗面化を行う。本発明での電解処理には塩酸及び酢酸を含む電解液を用いる。塩酸の含有量が7～15g/l、酢酸の含有量が10～40g/lであることが特に好ましい。電解に使用する電源波形は、矩形波、台形波、のこぎり波等さまざまな波形を用いることができるが、特に正弦波が好ましい。

【0056】電気化学的粗面化において印加される電圧は、1～50Vが好ましく、5～30Vが更に好ましい。電流密度(ピーク値)は、10～200A/dm²が好ましく、20～150A/dm²が更に好ましい。電気量は全処理工程を合計して、100～2000C/dm²が好ましく、200～1000C/dm²が更に好ましい。温度は、10～50℃が好ましく、15～45℃が更に好ましい。電解液には、必要に応じて更に硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、燐酸、クロム酸、ホウ酸、蔞酸等を加えることが出来る。電気化学的に粗面化された支持体は、表面のスマット等を取り除いたり、ビット形状をコントロールする等のために、酸又はアルカリの水溶液に浸漬して表面をエッチングすることが好ましい。酸としては、例えば硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が含まれ、塩基としては、例え

ば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が含まれる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。上記をアルカリの水溶液で浸漬処理を行った場合には、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の次に陽極酸化処理を行なう場合は、中和に使用する酸を陽極酸化処理に使用する酸に合わせることが特に好ましい。

【0057】粗面化処理の次に、陽極酸化処理を行い、続いて、封孔処理、親水化処理を行う。本発明で用いられる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理により支持体上には酸化皮膜が形成される。本発明において、陽極酸化処理には、硫酸及び/又は燐酸等を10～50%の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度1～10A/dm²で電解する方法が好ましく用いられるが、他に米国特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、米国特許第3,511,661号明細書に記載されている燐酸を用いて電解する方法等を用いることができる。

【0058】陽極酸化処理された支持体は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

【0059】支持体には更に、親水性層を設けることが好ましい。親水性層の形成には、米国特許第3,181,461号明細書に記載のアルカリ金属珪酸塩、米国特許第1,860,426号明細書に記載の親水性セルロース、特開昭60-149491号公報、特開昭63-165183号公報に記載のアミノ酸及びその塩、特開昭60-232998号公報に記載の水酸基を有するアミン類及びその塩、特開昭62-19494号公報に記載の燐酸塩、特開昭59-101651号公報に記載のスルホ基を有するモノマー単位を含む高分子化合物等を用いることができる。

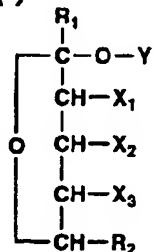
【0060】親水化処理後に、次いで、感光層が塗布される。感光層塗設量は乾燥重量で0.8～1.8g/m²が好ましく、更に好ましくは1.2～1.6g/m²である。必要に応じてマツト剤を付与することができる。更に、感光性平版印刷版を重ねたときの感光層への擦れ傷を防ぐために、また、現像時、現像液中へのアルミニウム成分の溶出を防ぐために、特開昭50-151136号、特開昭57-63293号、特開昭60-73538号、特開昭61-67863号、特開平6-35174号の各公報等に記載されている、支持体表面に保護層を設ける処理を行うことが出来る。

【0061】請求項1～14に係る発明において、感光性平版印刷版の感光層は特に限定されず、感光性平版印刷版の感光層として用いられるものであればよいが、キ

ノンジアジド化合物を含有する感光層であることが好ましい。

【0062】請求項1～4、9～11に係る発明の現像液は、糖類、オキシム類、フェノール類およびフッ素化アルコール類から選ばれる少なくとも1種の化合物を0.1モル以上含有する現像液である。

【0063】上記化合物は好ましくは、記糖類は下記一般式(I)



【0066】一般式(I)または(II)において、 X_1 、 X_2 、 X_3 は、各々、水素原子、水酸基、アミノ基、ハロゲン原子、アシロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基又はホスホリルオキシ基を表す。 R_1 、 R_2 は、各々、水素原子、アルキル基(例えばメチル基)、置換アルキル基(例えばヒドロキシメチル基、1,2-ジヒドロキシエチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、メトキシメチル、ベンジルオキシメチルなど)又は、カルボキシ基を表す。 Y は水素原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基又はアルキル基を表す。さらに X_1 、 X_2 、 X_3 、 R_1 、 R_2 ならびに Y で表現される置換基が水酸基もしくは水酸基含有基の場合、いずれか二つの水酸基間のエーテル結合形成により、又は更にアセトンやベンズアルデヒドなどのカルボニル化合物を加えてアセタール化により、5員又は6員環を形成しても良い。一般式(I)又は(II)の Y が、更に他の(I)又は(II)の X_1 、 X_2 、 X_3 、 R_1 、 R_2 ならびに Y で表現される水酸基と $(n-1)$ 個のグルコキシド結合を形成することにより、完成される n 個の(I)又は(II)のユニットからなる小糖類を形成しても良い。ここで n は2から6までの整数を表す。

【0067】 X_1 、 X_2 、 X_3 として好ましいのは水素原子又は水酸基で、更に好ましくは水酸基である。 R_1 、 R_2 として好ましいものは、水素原子、ヒドロキシメチル基、1,2-ジヒドロキシエチル基又はカルボキシ基で、更に好ましくは水素原子、ヒドロキシメチル基又は1,2-ジヒドロキシエチル基である。 Y として好ましいものは水素原子である。

【0068】一般式(I)又は(II)で表される糖類の具体例としては次の化合物を挙げることが出来る。

【0069】I-1 D-エリセロース(D-Erythrose)*

I-2 D-スレオース(D-Threose)*

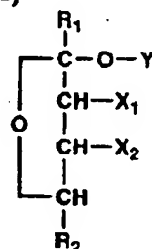
一般式(I)または(II)、オキシム類は下記一般式(II)、フェノール類は下記一般式(IV)、フッ素化アルコール類は下記一般式(V)で表される化合物である。

【0064】一般式(I)または(II)で表される糖類は次に示すものである。

【0065】

〔化1〕

一般式(II)



I-3 D-アラビノース(D-Arabinose)

I-4 D-リボース(D-Ribose)

I-5 D-キシロース(D-Xylose)

I-6 D-エリスローペンテュロース(D-Erythro-Pentulose)*

I-7 D-アルロース(D-Allose)

I-8 D-ガラクトース(D-Galactose)

I-9 D-グルコース(D-Glucose)

I-10 D-マンノース(D-Mannose)

I-11 D-タロース(D-Talose)

I-12 β -D-フラクトース(β -D-Fructose)

I-13 α -L-ソルボース(α -L-Sorbose)

I-14 6-デオキシ-D-グルコース(6-deoxy-D-Glucose)

I-15 D-グリセロ-D-ガラクト-ヘプトース(D-glycero-D-galacto-Heptose)

I-16 α -D-アルローヘプチュロース(α -D-allo-Heptulose)

I-17 β -D-アルトロ-3-ヘプチュロース(β -D-altro-3-Heptulose)

I-18 サッカロース(Sucrose)

I-19 ラクトース(Lactose)

I-20 D-マルトース(D-Maltose)

I-21 イソマルトース(Isomaltose)

I-22 イヌロビオース(Inulobiose)*

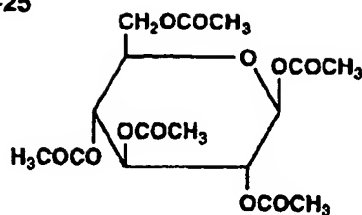
I-23 ヒアルビオウロン(Hyalbiouronic acid)

I-24 マルトトリオース(Maltotriose)

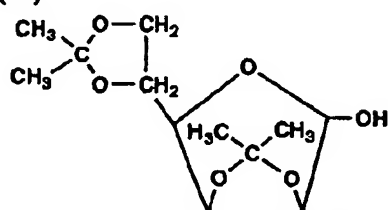
【0070】

〔化2〕

I-25



I-26(*)

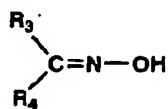


【0071】*を付した化合物は、一般式(II)に属するものである。これらの化合物は、大部分市販されており容易に入手可能である。市販されていないものは、(1)「大有機化学第3巻、脂肪族化合物II」小竹無二雄監修、朝倉書店、1957年発行又は、(2)「The Carbohydrates, Chemistry and Biochemistry」2nd Ed I A(1972)、及びIIA(1970)、W. Pigman及びD. Horton監修、Academic Pressを参照すれば容易に合成できる。一般式(III)で表されるオキシム類は次のものである。

【0072】

【化3】

一般式(III)



【0073】R₃、R₄は水素原子、アルキル基(置換基を有してもよい)、アリール基(置換基を有してもよ

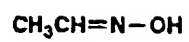
い)、アシル基又は複素環を表す。R₃とR₄が互いに結合して5又は6員の環(特にシクロアルキル環)を形成してもよい。

【0074】アルキル基としては、炭素数1~18のもので直鎖、分岐及びシクロアルキル基を含む。置換基としては例えばヒドロキシ基、カルボキシル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、スルホ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニルアミノ基、アシルアミノ基、シアノ基又は、アシロキシ基などが挙げられる。アリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基であり、置換基としては例えばアルキル基の置換基として挙げたものが挙げられる。複素環としては例えばチアゾール、オキサゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、テトラヒドロフラン、モルホリン、ピリジン、ピペリジン、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール又はベンズイミダゾールなどが挙げられる。一般式(III)で示される化合物の具体例としては次のものがある。

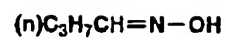
【0075】

【化4】

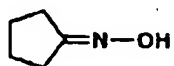
III-1



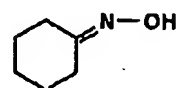
III-2



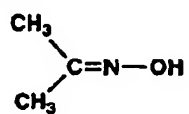
III-3



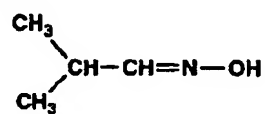
III-4



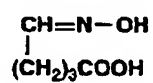
III-5



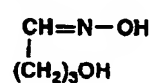
III-6



III-7



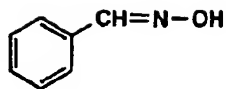
III-8



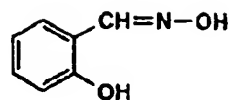
【 0 0 7 6 】

【 化 5 】

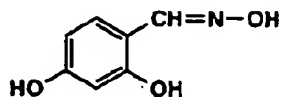
III-9



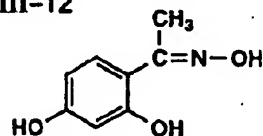
III-10



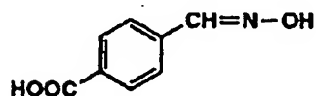
III-11



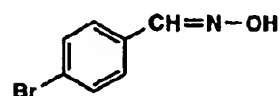
III-12



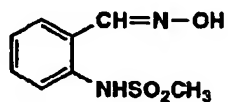
III-13



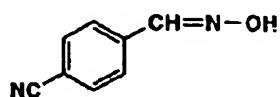
III-14



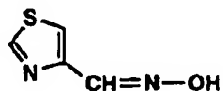
III-15



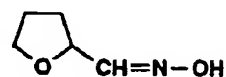
III-16



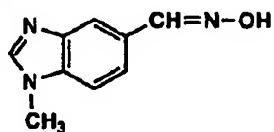
III-17



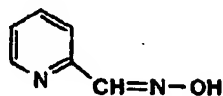
III-18



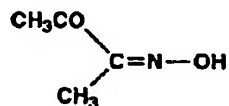
III-19



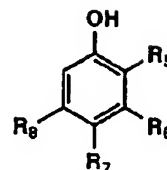
III-20



III-21



一般式(IV)



【0077】これらの化合物は市販品として、又は「Organic Functional Group Preparations 第3巻」Page 365 Ed. by S. R. Sandler and W. Karo, Academic Press (1972)に記載されている方法で合成することにより容易に入手できる。次に一般式(IV)のフェノール類について説明する。

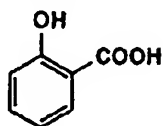
【0078】

【化6】

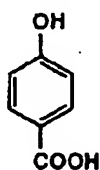
【0079】ここで、R5、R6、R7、R8は同じか又は異なっていて水素原子、アミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、炭素数1～4のアルキル基(置換基を有していてもよい)、アルコキシ基(置換基を有していてもよい)

い)を表す。置換基としては、一般式(III)のR₃及びR₄のアルキル基又はアリール基の置換基と同様のものが挙げられる。一般式(IV)で示される化合物の具体例

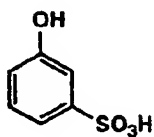
IV-1



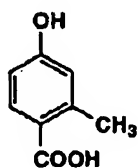
IV-3



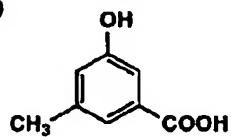
IV-5



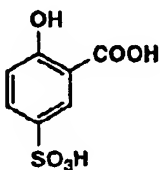
IV-7



IV-9



IV-11

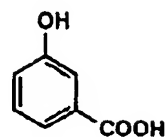


としては次のものがある。

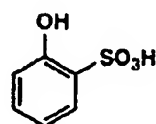
【0080】

【化7】

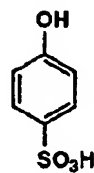
IV-2



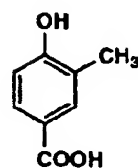
IV-4



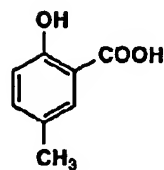
IV-6



IV-8



IV-10

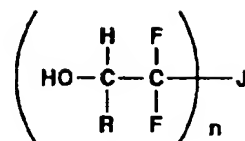


【0081】これらの化合物の多くは市販されており、他の化合物も公知で容易に合成できる。次に一般式(V)のフッ素化アルコールについて説明する。

【0082】

【化8】

一般式(V)



【0083】式中、Rは水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のシクロアルキル基、置換又

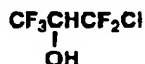
は無置換のアリール基を表し、 n は1又は2を表し、 J は n が1の場合には水素原子、フッ素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のシクロアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のアラルキル基を表し、 n が2の場合には置換又は無置換のアルキレン基、置換又は無置換のシクロアルキレン基、置換又は無置換のアリーレン基、置換又は無置換のアラルキレン基を表す。

【0084】一般式(V)で表される化合物のうち好ましいものにおいては、 R は水素原子又はフッ素置換アル

V-1



V-3



V-5



V-7



キルを表し、 n は1又は2を表し、 J は n が1の場合には水素原子、フッ素置換のアルキル基を表し、 n が2の場合にはフッ素置換アルキレン基を表す。これら好ましい化合物のうち、炭素原子数が水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基などの親水性基1個あたり6個以下であるものが処理液に対して十分な溶解度を有する点で好ましい。一般式(V)で表される化合物の具体例を次に示す。

【0085】

【化9】

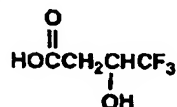
V-2



V-4



V-6



V-8



【0086】これらの化合物の多くは市販されており、他の化合物も公知で容易に合成できる。

【0087】一般式(I)～(V)の化合物の中でも、好ましいものは一般式(I)又は(II)の糖類、一般式(IV)のフェノール類であり、さらに好ましくは一般式(IV)のフェノール類のうちフェノール性水酸基以外の解離基(例えば、カルボン酸基、スルホン酸基等)を1種以上有するフェノール類であり、最も優れた効果を有するものは一般式(IV)のフェノール類のカルボン酸基、スルホン酸基両者を有するスルホサリチル酸、及びカルボン酸基を有するサリチル酸である。

【0088】請求項1～4、9～11に係る発明の現像液は、上記化合物の他に、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ剤、界面活性剤、有機溶剤、有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤等、感光性平版印刷版の感光層の種類に応じ現像液の成分として公知の物質を含有することができる。

【0089】請求項1～4、9～11に係る発明において、現像液以外の条件(画像露光、水洗、リンス、不感脂化等)について制限はなく、公知の技術を含めて通常使用される技術を適用することができる。

【0090】請求項5～8、12～14に係る発明において、感光性平版印刷版の処理に制限はなく、公知の技術を含めて通常使用される技術を適用することができる。

【0091】請求項5～8、12～14に係る発明の消去液には、画像部を溶解又は膨潤させる溶剤として、例えばラクトン類、エーテル類、ケトン類、アルコール類等が好ましく用いられる。上記ラクトン類としては、ブチロラクトン、バレロラクトン及びヘキサノラクトン等が挙げられ、上記エーテル類としては、グリコールエーテル類が挙げられる。例えば2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブチルグリコール等のグリコールモノアルキルエーテル類、例えば2-フェニルエタノール等のグリコールモノアリールエーテル類、例えばジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、例えばトリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコ

ルモノブチルエーテル等のトリエチレングリコールモノアルキルエーテル類、例えばエチレングリコールジメチルエーテル等のエチレングリコールジアルキルエーテル類、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のジエチレングリコールジエチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類などが含まれる。ケトン類としては、例えばメチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ブチロン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、バレロン、メシチルオキシド、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、イソホロン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン等が挙げられる。アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、オクチルアルコール、ベンジルアルコール等が挙げられる。これらの他にN、N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサソ、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等も用いることができる。

【0092】上記の各種画像溶解及び膨潤剤は単独もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。上記溶剤は、消去液総重量に対して20～90重量%、より好ましくは30～85重量%の範囲で含有させるのが適当である。

【0093】消去液には、必要に応じて界面活性剤を含有させることができる。界面活性剤は本発明の修正液に含まれる各成分が平版印刷版の画像部へより良好に浸透するのを促進し、更に修正液中に含まれる各成分が良好に混合して安定な溶液を形成し得るようにする為に有効である。かかる界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチルルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリストール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、しょ糖脂肪酸部分エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N、N-ビス-2-ヒドロキシアリルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシド等の非イオン性界面活性剤、脂肪酸塩類、アビチン酸塩類、ヒドロキシアリルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルス

ルホコはく酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコはく酸モノアミド二ナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ひまし油、硫酸化牛胆汁、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチルルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルりん酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルりん酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルりん酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等のアニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体等のカチオン性界面活性剤、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミダゾリン類等の両性界面活性剤が挙げられる。以上挙げられた界面活性剤の中でポリオキシエチレンとあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等のポリオキシアルキレンに読み替えることもできる。これらのうち、非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤が好ましく、修正液に含まれる各成分が良好に混合することからHLBが9以上の界面活性剤がより好ましい。更に、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類は、修正液の画像部消失効果を良好にするため好ましい。最も好ましいものはオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマーである。

【0094】これらの界面活性剤は単独でも2種以上混合してもよく、消去液の総重量に対して好ましくは1～40重量%、より好ましくは3～25重量%の範囲で含有させる。

【0095】消去液は、前記成分の他に着色剤、酸性物質、水、粘度調節剤等を含有することができる。

【0096】着色剤は視覚的にコントラストを望む場合に含有させることができ、具体的には、例えばクリスタルバイオレット、サフラニン、ブリリアントブルー、マラカイトグリーン、アシドローダミンB等の染料を始め

として無機顔料、有機顔料等がある。これらの着色剤は本発明に係る修正液の総重量に対して0.0001～0.05重量%、好ましくは0.001～0.01重量%の範囲で用いられる。

【0097】酸性物質としては、例えばフッ酸、塩酸、硫酸、過硫酸、硝酸、過マンガン酸、リン酸、ホウフッ化水素酸、珪フッ化水素酸等の無機酸、酢酸、くえん酸、りんご酸、乳酸、蔞酸、トリクロル酢酸、タンニン酸、フィチン酸、p-トルエンスルホン酸、ホスホン酸等の有機酸及びそれらの塩等が挙げられる。これらの酸性物質のうち、フッ酸、リン酸、ホウフッ化水素酸又はそれらの塩が修正効果向上のため好ましい。これら酸性物質は単独もしくは2種以上組み合わせて使用することができ、修正液の総重量に対して0.1～15重量%、好ましくは0.3～8.0重量%の範囲で含有させられる。

【0098】水は酸など種々の成分に含有して必然的に添加されるものの他、選択的に添加してもよい。好ましい添加量は修正液総重量に対して1～30重量%、より好ましくは3～20重量%である。

【0099】粘度調節剤としては、例えば珪酸微粉末等の無機増粘剤、例えばメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース・Na塩等の改質セルロース、アラビアガム、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビニルメチルエーテル-無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体等の高分子化合物が挙げられる。中でも改質セルロース、ポリビニルピロリドン及び上記二種の無水マレイン酸共重合体が好ましく、最も好ましくは、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の改質セルロース及びポリビニルピロリドンである。これら粘度調節剤は単独でも、2種以上混合して用いることもでき、希望の粘度となるように添加量を変えることができるが、好ましくは本発明においては修正液に対して0.5～25重量%、更に好ましくは1～15重量%の範囲

- ・アルミナ粒子(平均粒子径:0.1 μ m)
- ・テトラエチルシリケート

(ゾル-ゲル反応液の作製) 下記成分を攪拌し、発熱を開始してから約20分間反応させた。

- ・混合物[Λ]
- ・イオン交換水
- ・メタノール
- ・リン酸

(後処理塗布液の作製) 上記反応後の液に下記の成分を加えて塗布液とした。

- ・メタノール

(後処理塗布・球面状突起の形成) 粗面化、ΔD処理された基材表面に上記塗布液をワイヤーバーで塗布し、120℃で2分間乾燥して、乾燥後の重量が100mg/

で用いられる。

【0100】現像処理が終了した平版印刷版に不必要な画像部があるときは、その画像部の上に本発明の消去液を適用し画像部を消去する。本発明の消去液を平版印刷版の画像部に施す場合、現像後水洗して、この水洗水をスキージしてから消去を行うのが好ましい。消去の具体的方法としては消去液を毛筆に含ませ、これを画像部へ塗布し、約10秒ないし数分間設置させ、或いは塗布後軽く毛筆でこすった後、水洗により消去浮きを流し去る方法が一般的である。このようにして不要部の画像が消去された平版印刷版は通常のガム引等の処理工程を終えた後、印刷に供される。

【0101】

【実施例】実施例1

(支持体の粗面化) 厚さ0.24mmのアルミニウム板(jis1050、調質H16)の表面を50℃10重量%水酸化ナトリウム水溶液に20秒間浸漬して脱脂処理を行った後水洗を行い、10%硫酸で中和し更に水洗した。次いでこのアルミニウム板を、温度30℃の1%塩酸、2%酢酸混合電解液で、1回の処理が電流密度50A/dm²、電流量が80C/dm²になるような正弦波交流の電解エッチング処理を6回行った。

【0102】電気化学的粗面化後、1%水酸化ナトリウム水溶液、温度50℃に浸漬し溶解量が2.0g/m²になるようにエッチングし、次いで10%硫酸水溶液、25℃に浸漬して中和処理を行った。さらに、20%硫酸水溶液中で、温度25℃、電流密度2A/dm²の条件で60秒間、陽極酸化処理を行い、粗面化された支持体を得た。このときの大ピットの開口径は5.2 μ m、小ピットの開口径が0.6 μ m、小ピットのピット深さ/開口径が0.15であった。

【0103】(支持体後処理) 上記方法で粗面化された支持体を次の方法で後処理した。

【0104】下記重量比でアルミナ粒子をエチルシリケートに混合分散し、混合物[Λ]を作製した。

【0105】

50重量部

100重量部

【0106】

150重量部

30重量部

25重量部

0.15重量部

【0107】

2500重量部

m²の塗布層を形成し、支持体1とした。

【0108】SEM観察により、塗布層表面に平均径0.2 μ mの球面状突起が形成されていることを確認し

た。また、球面状突起間は滑らかな面で形成されていた。

【0109】〈感光性平版印刷版1の作製〉上記支持体1に下記組成の感光性組成物塗布液をワイヤーバーを用

いて塗布し、80℃で乾燥し感光性平版印刷版1を得た。このとき、感光性組成物の乾燥後の塗布重量は1.8g/m²であった。

【0110】

〔感光性組成物〕

1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリドと2, 3, 4-トリ
ヒドロキシベンゾフェノンとのエステル化反応物 0.5g
フェノールホルムアルデヒド樹脂(重量平均分子量: 2300) 2.0g
2-(p-tert-ブチルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-s-トリ
アジン 0.02g
ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド 0.03g
クリスタルバイオレット 0.01g
オイルブルー#603(オリエント化学工業株式会社製) 0.015g
エチレンジクロリド 18g
2-メトキシエチルアセテート 12g

〈消去性評価〉このようにして得られた感光性平版印刷版1に真空焼杯中、画像が焼き付けられたポジティブフィルムを通して1mの距離から3kWのメタルハライ

ドランプを用いて50秒間露光を行った後、下記組成の現像液で30℃、8秒現像した。

【0111】

〔現像液1〕(pH約12.7)

D-サッカロース 4.8重量%
水酸化ナトリウム 0.6重量%
炭酸ナトリウム 0.70重量%
ポリオキシエチレン(付加モル数25)ジグリセリルエーテル 0.05重量%
水 95.0重量%

次いで、十分に水洗、乾燥後、下記組成の消去液を用いて画像の一部を消去、水洗、現像インキ盛り(FP-2富士写真フィルム社製)を行い、画像の消去状態を評価

した。

【0112】

〔消去液1〕

γ-ブチロラクトン 71.0重量部
純水 10.0重量部
アシドローダミンB 0.02重量部
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル 8.0重量部
ヒドロキシプロピルメチルセルロース 2.0重量部
粉末二酸化珪素 9.0重量部

〈評価基準〉

消去性: 画像部に消去液を塗布し、一定時間放置してから消去液を水洗除去する消去作業において、上記放置時間を10秒間~60秒間の範囲で10秒さざみで変えた場合に何秒間で画像部の消去が完了するかを測定し、下記の基準で評価した。

【0113】A: 10秒間以内

B: 10秒間より長く20秒間以内

C: 20秒間より長く30秒間以内

D: 30秒間より長い

近接する画像部へのじみやすさ: 30%網点画像部の境界から1mm、2mmまたは3mmと間隔を空けて消去液を塗布し、10分間放置してから水洗除去し、網点画像の侵食の有無を調べる。

【0114】A: 1mm空けて塗布しても影響なし

B: 1mm間隔では影響あるが2mm間隔では影響なし

C: 3mm間隔を空けても影響がある

〈現像性評価〉試料に感度測定用ステップタブレット(イーストマンコダック社製No. 2、濃度差0.15づつで21段階のグレースケール)を密着して、4kWメタルハライドランプ(大日本スクリーン株製Quick)を光源として90cmの距離から30秒露光した。評価を容易にするために実験的に現像液に炭酸水素カリウムを1.5g/l添加し、30℃、8秒間現像した。

【0115】〈評価基準〉

A: 問題なく現像される

B: 中間調の赤味が強い

C: 地汚れ有り

〈印刷評価〉画像露光した感光性平版印刷版1を現像し

た後にガム引きをし、印刷機（三菱DIYA1F-1）で、10000枚印刷後、印刷を停止し24時間放置する。その後再度印刷を開始し、非画像部にインキの付着が無く正常な印刷物が得られるまでの枚数を評価して放置後の回復性を評価した。耐刷力は、画像部がやられて着肉不良を起こすまでの枚数を評価した。

【0116】比較例1

〔消去液2〕

ベンジルアルコール	13.0重量部
シクロヘキサノン	36.0重量部
ジメチルホルムアミド	14.0重量部
キシレン	6.0重量部
純水	10.0重量部
リン酸(85%)	1.0重量部
アシドローダミンB	0.002重量部
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル	8.0重量部
ヒドロキシプロピルメチルセルロース	6.0重量部
粉末二酸化珪素	6.0重量部

比較例2, 3

支持体、現像液、消去液を表1に示すとおりに用いて比較例2, 3の実験を行った。

支持体に陽極酸化以降の後処理を行わない支持体2を用い、現像液に現像液2（SiO₂/Na₂Oのモル比が1.74の珪酸ナトリウムの5.26%水溶液（pH=12.7））を、消去液に下記組成の消去液2を用いた他は、実施例1と同様にして、感光性平版印刷版の評価を行った。

【0117】

【0118】以上の結果を下記表1に示す。

【0119】

【表1】

	支持体	現像液	消去液	消去性	近接画像にじみ	現像性	印刷汚し回復性	耐刷性
実施例1	支持体1	現像液1	消去液1	A	A	A	5枚	20万
比較例1	支持体2	現像液2	消去液2	B	B	A	45枚	15万
比較例2	支持体1	現像液2	消去液2	A	C	C	5枚	5万
比較例3	支持体2	現像液1	消去液1	D	B	B	40枚	20万

【図面の簡単な説明】

【図1】請求項1～14に係る発明の感光性平版印刷版の支持体の製造方法における電解処理を行う電解装置の一例を示す概要断面図である。

【図2】請求項1～14に係る発明の感光性平版印刷版の支持体の製造方法における電解処理を行う電解装置の一例を示す概要断面図である。

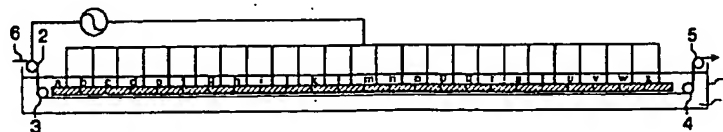
【図3】請求項1～14に係る発明の感光性平版印刷版

の支持体の製造方法における電解処理を行う電解装置の別の一例を示す概要断面図である。

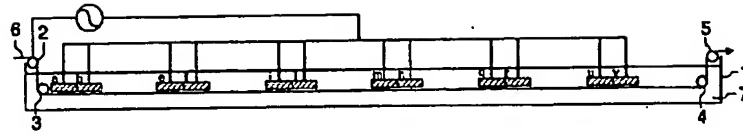
【符号の説明】

- 1 電解槽
- 2, 3, 4, 5 支持ロール
- 6 アルミ合金板ウエブ
- a～x 電極

【図1】



【図2】



【図3】

